

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 7 C 69/533

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 31/12

【公開番号】

C 0 7 C 67/38

8018－4H

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

特開平 6－6 5 1 4 8

審査請求 未請求 請求項の数11(全 6 頁)

【公開日】	(21)出願番号	特願平5－177640	(71)出願人	390023685
	(22)出願日	平成 5 年(1993) 6 月25日		シェル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ
	(31)優先権主張番号	9 2 2 0 1 9 4 1. 9		SHELL INTERNATIONAL
	(33)優先権主張国	オランダ（NL）		E RESEARCH MAATSCHA
【発明の名称】	平成 6 年（ 1 9 9 4 ） 3 月 8 日	1992 年 6 月 29 日	(72)発明者	P P I J BESLOTEN VENNO
				OTSHAP
				オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウアン・ビラントラーン 30
				エイト・ドレント
共役ジエンのカルボニル化			(74)代理人	オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3
				弁理士 川原田 一穂
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 共役ジエンのカルボニル化

【国際特許分類第5版】

(57)【要約】

【目的】 安価に供給原料からアルケン酸誘導体へのル

C07C 69/53ートの改良 8018-4H

【構成】 本発明は、脂肪族共役ジエンをパラジウム化

B01J 31/12化合物と多座ホスフィン配位子と必要に応じプロトン酸と

からなる触媒系の存在下に液体状態で一酸化炭素および

C07C 67/38ヒドロキシル基含有化合物と反応させ、この反応を調節

された極性の反応媒体にて行なうアルケン酸誘導体の製

// C07B 61/00造方法に関するものである。

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1 1

【全頁数】 6

【出願番号】

特願平 5－1 7 7 6 4 0

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族共役ジエンをパラジウム化合物と多座ホスフィン配位子と必要に応じプロトン酸とからなる触媒系の存在下に液体状態で一酸化炭素およびヒドロキシル基含有化合物と反応させ、この反応を調節された極性の反応媒体にて行なうことを特徴とするアルケン酸誘導体の製造方法。

【請求項2】 反応媒体の計算された誘電率 $\epsilon_{calc}$ （純粋な液体基質および溶剤の25℃における誘電率の容量平均として計算）が8未満の数値である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 反応媒体の計算された誘電率を4.5〜7.5の範囲の $\epsilon_{calc}$ の数値に維持する請求項2に記載の方法。

【請求項4】 ヒドロキシル基含有化合物が25℃にて20未満の誘電率 $\epsilon$ を有するアルカノールである請求項1〜3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】 25℃にて20未満の誘電率 $\epsilon$ を有するアルカノールが $\alpha$ -ブタノールである請求項4に記載の方法。

【請求項6】 ヒドロキシル基含有化合物が25℃にて20より高い誘電率を有するアルカノールであり、その濃度を反応の過程で液体反応媒体の20容量%未満に維持する請求項1〜3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 ヒドロキシル基含有化合物が25℃にて30より高い誘電率 $\epsilon$ を有するアルカノールであり、その濃度を反応の過程で液体反応媒体の12容量%未満に維持する請求項6に記載の方法。

【請求項8】 アルカノールの消費に実質的に対応する速度にて、さらにアルカノールを反応の過程で連続的または間歇的に添加する請求項6または7に記載の方法。

【請求項9】 25℃にて6未満の誘電率 $\epsilon$ を有する溶剤を使用する請求項1〜8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 溶剤がエーテルである請求項9に記載の方法。

【請求項11】 有機窒素含有塩基を5容量%未満の濃度で存在させる請求項1〜10のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、脂肪族共役ジエンをパラジウム化合物と多座ホスフィン配位子と必要に応じプロトン酸とからなる触媒系の存在下に液体状態で一酸化炭素およびヒドロキシル基含有化合物と反応させることによるアルケン酸誘導体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】本発明の方法により得られる生成物、たとえばアルケン酸エステル、アルケン酸およびアルケン

酸無水物は種々の化学製品ののための有能な中間体を構成し、したがってたとえばブタジエンのような安価な基礎供給原料を用いて入手しうようになった。たとえばアルキル 3-ペンテノエートは、それぞれポリアミド-6, 6およびポリアミド-6への効率的な製造ルートにおけるジアルキルアジペートおよび6-オキソヘキサノエートに対する中間体である。米国特許第4172087号はアルコールの存在下における共役ジエンのカルボニル化法を開示しており、ハロゲンフリーのパラジウム塩と多座ホスフィン配位子と第三窒素塩基（たとえばピリジン、キノリンもしくはイソキノリン）とからなる触媒系を使用する。第三窒素塩基は他の触媒成分に対し大過剰で使用され、本質的に反応用の媒体として作用する。添加されるN-複素環式溶剤の不存在下では、パラジウム含有の不溶性物質の沈澱およびずっと低い生成物収率が報告されている。この公知方法は2つの同時反応、すなわち二量化反応およびカルボニル化を含み、常に混合反応生成物（たとえばペンテノン酸イソプロピルとノナジエン酸イソプロピル）が得られる。

【0003】共役ジエンカルボニル化の選択性に関するその後の改良がEP-A-273489号により開示され、これによれば反応はパラジウム化合物を少なくとも1種の多座有機リン配位子と組合せてなる特定の実質的に有機窒素含有塩基フリーの触媒系の存在下で行なわれる。好適具体例によれば、 $pK_a$ 値>3を有する触媒量のプロトン酸を添加して、たとえばブタジエンの変換の場合にはペンテノエートの収率を増大させることができ、米国特許第4172087号で使用される塩基性反応媒体を回避するという利点を強調している。EP-A-273489号の方法はブタジエンのカルボニル化に関するものであって、約90%もしくはそれ以上のアルキルペンテノエートに対する選択率を以て進行する。公知方法は安価な供給原料からアルケン酸誘導体への興味あるルートを与えるが、用いる貴重なパラジウム触媒成分の量に比べ反応速度は特にポリアミドの製造のための工業技術に匹敵しうる工業上可能な方法を与えるには、さらに改良の余地がある。

## 【0004】

【発明の要点】本発明は、このような改良を達成することを目的とする。今回、この目的は調節された極性を有する反応媒体において反応を行なえば達成されることが判明した。驚くことに、カルボニル化反応の過程における媒体の極性の慎重な制御は、従来可能であったよりも高い反応速度を、たとえ有機窒素含有塩基が存在する場合にも優秀な選択性を維持しながら達成することを可能にする。本発明によれば、反応を妨げる反応媒体の高い極性を回避すべきである。反応媒体の低過ぎる極性は、触媒金属成分の溶解度低下に鑑み適していない。本発明の方法は、液体反応媒体の極性を連続監視しながら行ないうるが、本発明はさらに反応媒体に必要とされる極性

の評価に関し便利な基準を与える。本発明の好適具体例によれば、反応媒体の計算された誘電率 $\epsilon_{calc}$ は8未満の数値、好ましくは4.5～7.5の範囲の数値、特に好ましくは反応の過程で5～6.5の範囲の数値である。この目的で $\epsilon_{calc}$ は反応媒体中に存在する純粋な液体基質および溶剤の25℃における誘電率の容量平均として計算され、このデータは文献から入手できる。この手段において溶解量の酸化炭素および触媒成分による僅かな影響は無視されるが、実用目的で基準はカルボニル化反応の向上した反応速度につき必要とされる極性条件を区別するには充分正確であると思われる。従来の方法は全て8より高い $\epsilon_{calc}$ の反応媒体にて行なわれた。

【0005】 $\epsilon_{calc}$ を計算するため考慮すべき液体は一般に脂肪族共役ジエン、ヒドロキシル基含有化合物および溶剤である。反応の過程で生成するアルケン酸誘導生成物は液体反応混合物の平均誘電率に寄与しうると思われる。しかしながら、これら生成物の誘電率は約5～約6.5の範囲に低下することがあり、これは液体反応混合物につき好適であり、この方法を本発明にしたがって行なう場合には平均誘電率に対し僅か或いは無視しうる程度しか寄与しない。本明細書において、所定の液体に関する誘電率は誘電体としての物質を有する凝縮器の容量と誘電体用の減圧部を備えた同じ凝縮器の容量との比を示す通常の意味で使用される。一般的な有機液の誘電率に関する数値は一般的な刊行物、たとえばハンドブック・オブ・ケミストリー・アンド・フィジクス、CRC編集またはより専門的な刊行物に見ることができ、一般に25℃の温度につき示され或いは示された換算ファクタを用いてその温度に容易に変換することができる。特定化合物につき文献データが入手しえなければ、確立された物理化学的方法を用いて誘電率を容易に測定することができる。たとえばエタノールにつき $\epsilon=24$ 。

3、ジフェニルエーテルにつき $\epsilon=3.7$ および1,3-ブタジエンにつき $\epsilon=1.9$  [ブタジエンについてはジャーナル・ケミカル・ターモダイナミクス(1986)、第18巻、第221～234頁におけるデータを外挿する]。これに基づき、EP-A-273489の実施例1で使用された15mlのエタノールと40mlのジフェニルエーテルと8mlのブタジエンとの混液につき8.4の容量平均誘電率 $\epsilon_{calc}$ が計算される( $15/63 \times 24 + 40/63 \times 3.7 + 8/63 \times 1.9 = 8.4$ )。同様に、米国特許第4172087号の実施例12で使用された40mlのピリジン( $\epsilon=12.3$ )と20mlのイソプロパノール( $\epsilon=18.3$ )と32mlの1,3-ブタジエンとの反応媒体は10.0の $\epsilon_{calc}$ を有する。米国特許第4172087号の実施例1もしくは3におけると同様にキノリンもしくはイソキノリンを含有すれば反応媒体はそれぞれ8.6もしくは9.3の $\epsilon_{calc}$ を有する。

【0006】本発明の方法に使用しうる基質、溶剤およ

び触媒成分は、従来の方法に使用されたものと実質的に同じである。しかしながら、本発明の教示に従い同じものを賢明に組合せ或いは濃度を選択することにより、反応媒体の極性を所望の反応速度の増大が得られるよう調節することができる。適する脂肪族共役ジエンは好ましくは4～8個の炭素原子を有するアルカジエン、たとえば1,3-ブタジエン( $\epsilon=1.9$ )、1,3-ペンタジエン( $\epsilon=2.32$ )、1,3-ヘキサジエン、cis, cis-2,4-ヘキサジエン( $\epsilon=2.16$ )、trans, trans-2,4-ヘキサジエン( $\epsilon=2.12$ )、1,3-シクロヘキサジエン、2,4-ヘプタジエンなどを包含し、これらはカルボニル化反応を阻害しない置換基、たとえば2-メチル-1,3-ブタジエン( $\epsilon=2.10$ )におけるようにアルキル置換基を有することができる。

【0007】代表的なヒドロキシル基含有化合物はアルコール、カルボン酸および水を包含し、そのうちカルボニル化反応にてアルケン酸エステルを生成するアルコールが好適である。これらアルコールは脂肪族もしくは芳香族、たとえばフェノールとすることができる。水の使用はアルケン酸を生成し、またはカルボン酸の使用はアルケン酸無水物を生成する。典型例はメタノール( $\epsilon=32.6$ )、エタノール( $\epsilon=24.3$ )、イソプロパノール( $\epsilon=18.3$ )、n-ブタノール( $\epsilon=17.1$ )、sec-ブタノール( $\epsilon=15.8$ )、イソブチルアルコール( $\epsilon=17.7$ )およびt-ブタノール( $\epsilon=11.5$ )を包含する。アルコールは多官能性とすることができ、たとえばエチレングリコール( $\epsilon=37.7$ )、1,3-プロパンジオール( $\epsilon=35.0$ )またはグリセリン( $\epsilon=42.5$ )を包含する。本発明の方法に好適な基質は1～4個の炭素原子を有するアルコールと組合せた1,3-ブタジエンであり、これは一酸化炭素との反応によりペンテン酸、特に3-ペンテン酸異性体のアルキルエステルを生成する。アルコール反応体、特にメタノールおよびエタノールは、平均誘電率に顕著に寄与することが了解されよう。反応媒体の極性を調節するには、したがって本発明の第1具体例により、カルボニル化法においてヒドロキシル基含有化合物が25℃にて20未満の誘電率を有するアルカノールであることが好ましく、より好適にはアルカノールはイソプロパノールもしくはt-ブタノールである。本発明の代案によれば、ヒドロキシル基含有化合物が25℃にて20より高い誘電率を有するアルカノールである場合、反応媒体の極性をその濃度が反応の過程で液体反応媒体の20容量%を越えないよう確保して調節することができる。これは、比較的多量の低極性溶剤で反応混合物を希釈すると同時に他の基質の濃度を減少させて達成することができる。これは、循環を含む過度に多量の液体流のため工程を極めて面倒にする。より好ましくは、極性は特にアルカノールの低濃度(これは化学量論量未満と

することができる)にて反応を開始させることにより調節され、変換した量のアルカノールを反応の過程でさらにアルカノールの連続もしくは間歇的添加により補充することができる。したがって、たとえばエタノールのような安価なアルコールも本発明の方法に使用することができ、したがって所望ならば特にメタルおよびエチルエステルを製造することができる。

【0008】25℃にて30より高い誘電率を有するアルカノール(たとえばメタノール)を使用することが望まなければ、最も好ましくはその濃度が液体反応媒体の12容量%を越えないよう反応の過程で連続的また間歇的に添加される。本発明の方法で使用する触媒系は任意のパラジウム供給源から誘導しうるパラジウム化合物を含み、これは他の触媒成分と共に触媒活性物質を形成するのに十分な程度まで反応媒体に溶解する。適するパラジウムの供給源はたとえば酢酸パラジウム、アセチルアセトン酸パラジウム、硫酸パラジウムおよび硝酸パラジウムのような塩類、並びにたとえばテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムのような配位錯体を包含する。好ましくは、パラジウムの供給源はハロゲン化物を含まない。パラジウムは不均質型で使用する事ができ、たとえばスルホン酸基を有するイオン交換樹脂に充填することもできる。

【0009】多座ホスフィン配位子は少なくとも2個のホスフィンP原子を有し、これら原子をパラジウム金属原子に対する配位子の二座配位を可能にする架橋基によって相互接続する。極めて適する配位子は式 $R_1-R_2 > P-R-P < R_3-R_4$ (ここで $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ はヒドロカルビル基、たとえばアリールもしくは(シクロ)アルキル基を示し、必要に応じて1個もしくはそれ以上の置換基により置換され、Rは架橋を形成する少なくとも2個の炭素原子を持った二価の有機架橋基を示す)のものである。好ましくは、Rが3個もしくは4個の炭素原子、特に好ましくは4個の炭素原子を有するアルキレン基を示す。特に適する多座ホスフィン配位子の例は次の通りである: 1,3-ジ(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ジ(ジフェニルホスフィノ)ブタンおよび1,4-ジ(ジ-n-ブチルホスフィノ)ブタン。パラジウムのグラム原子に対する多座ホスフィン配位子のモル比は一般に1~10の範囲である。他のホスフィン、特にモノホスフィンも触媒系に追加して存在させることができる。触媒系はさらに、たとえば $pK_a > 3$ を有する弱プロトン酸を含むことができる。プロトン酸成分としてシン酸は好ましくは立体障害カルボン酸、たとえば2,4,6-トリメチル安息香酸、2,6-ジクロロ安息香酸または9-アンスロン酸である。一般に、使用するプロトン酸の量はパラジウム1グラム原子当り2~50当量の酸の範囲である。プロトン酸はたとえば有機第三窒素塩基のような塩基の添加により部分的または完全に中和することができ、ただし塩基はたと

えば5容量%未満の制限濃度で存在させて反応媒体の極性が調節値内に留まるようにする。

【0010】過剰の反応体の1種または生成物が適する液相を形成する場合は、本発明の方法には別の溶剤を必要としない。上記から了解されるように、過剰のアルコール基質をキャリアとして使用することは一般に効果的でない。幾つかの場合、別の溶剤を使用することが望ましい。原理的に、任意の不活性溶剤をこの目的で使用する事ができる。溶剤は一般にかなり多量で使用されるので、限られた極性の溶剤(たとえばエーテル)を使用することが好ましい。典型的な適する溶剤は芳香族炭化水素、たとえばベンゼン( $\epsilon = 2.27$ )、トルエン( $\epsilon = 2.4$ )およびキシレン; エステル、たとえば酢酸エチル( $\epsilon = 6.02$ )、プロピオン酸メチル( $\epsilon = 5.5$ )およびペンテン酸エステル; 並びにエーテル、たとえばアニソール、ジグリム(2,5,8-トリオキサノナン)、ジフェニルエーテル( $\epsilon = 3.7$ )およびジイソプロピルエーテルまたはその混合物を包含する。より極性の高い芳香族N-複素環化合物をたとえば10容量%より多い量で溶剤として使用することは回避すべきである。温度および圧力の反応条件は従来記載された方法の場合と同じである。20~200℃、特に50~150℃の温度が最も適している。5~100バル、より好ましくは25~65バルの圧力が典型的である。一酸化炭素の品質、反応装置および生成物の精製は臨界的でなく、当業者に充分周知されている。

#### 【0011】

【実施例】以下、限定はしないが実施例により本発明を詳細に説明する。

#### 実施例1

300mlの磁気攪拌されたステンレス鋼オートクレーブに、30mlのn-ブタノール(0.32モル)と40mlのジフェニルエーテルと0.5ミリモルの酢酸パラジウムと3ミリモルの1,4-ジ(ジフェニルホスフィノ)ブタンと10ミリモルの2,4,6-トリメチル安息香酸とを充填した。このオートクレーブをフラッシュさせると共に減圧し、次いで20mlの1,3-ブタジエンを添加し、一酸化炭素を30バルの初期一酸化炭素圧力まで導入した。この反応混合物につき $\epsilon_{calc}$ は5.9である。オートクレーブを140℃まで加熱し、一酸化炭素の消費による圧力低下の割合を記録した。毎時パラジウム1グラム原子当り550モルの変換ブタジエンという最初の反応1時間にわたる初期反応速度が観察された。5時間の全反応時間の後、オートクレーブを冷却し、その内容物を気液クロマトグラフィー(GLC)により分析した。1,3-ブタジエンが95%の選択率を以てn-ブチルペンテノエートまで変換されたことが判明し、そのうち約90%は3-異性体で構成された。

#### 【0012】比較例

EP-A-273489の実施例4を反復したが、ただしオートクレーブには15mlのエタノールと40mlのジフェニルエーテルと8mlの1, 3-ブタジエンと1ミリモルの酢酸パラジウムと4ミリモルの1, 4-ジ(ジフェニルホスフィノ)ブタンと7.5ミリモルの2, 4, 6-トリメチル安息香酸とを充填した。この反応混合物につき $\epsilon_{calc}$ は8.4である。オートクレーブを150℃の温度にて加熱し、毎時パラジウム1グラム原子当り60モルの変換ブタジエンの初期反応速度が記録された。

#### 【0013】実施例2～6

実施例1を反復したが、ただし下表に示すような量(mlおよびモル数)にてアルコールを使用した。A: 0.5ミリモルの酢酸パラジウム、1.5ミリモルの1, 4-ジ(ジフェニルホスフィノ)ブタンおよび5ミリモルの2, 4, 6-トリメチル安息香酸; B: 0.5ミリモルの酢酸パラジウム、3ミリモルの1, 4-ジ(ジフェニルホスフィノ)ブタンおよび10ミリモルの2, 4,

6-トリメチル安息香酸; またはC: 0.5ミリモルの酢酸パラジウム、3ミリモルの1, 4-ジ(ジフェニルホスフィノ)ブタンおよび10ミリモルの2, 4, 6-トリメチル安息香酸からなる系を触媒として示したように使用した。この表は、さらに各実施例につき $\epsilon_{calc}$ と観察された初期反応速度とを示す。各アルキルペンテノエートに対する選択率および3-異性体の含有量は実施例1におけると実質的に同じであった。 $\epsilon_{calc}$ を本発明の範囲内にすれば、高い反応速度が得られることが判る。実施例7および8は本発明の範囲外であるが、比較例に比べ反応速度の若干の増大がブタジエン基質の濃度の増加によって得られることを示す。さらに、これらは、本発明により達成されるずっと大きい改善が反応におけるブタジエン活性の増大により充分には説明しえないことをも示している。

#### 【0014】

【表1】

実施例 No.	アルコール	量		触媒 種類	$\epsilon_{calc}$	速度 mol/gat/h
		ml	モル			
2	t-ブタノール	30	0.32	B	5.9	470
3	メタノール	5	0.12	C	5.4	390
4	s-ブタノール	30	0.33	A	7.3	275
5	t-ブタノール	15	0.16	C	4.8	240
6	n-ブタノール	30	0.33	B	7.8	200
7	エタノール	20	0.34	A	8.4	190
8	メタノール	20	0.49	B	10.4	100

#### 【0015】実施例9

実施例1を実質的に反復したが、ただし30mlのt-ブタノールの代りに20mlのt-ブタノールと10mlのメタノールとを充填した。この反応混合物につき $\epsilon_{calc}$ は8.2である。160モル/グラム原子/1時間の初期反応速度、95%のメチルペンテノエートに対する選択率、および90%の3-異性体比率が観察された。この実施例は例示の目的であって、本発明によるものでない。

#### 【0016】実施例10

実施例9を反復したが、ただしヒドロキシル基含有化合物としては25mlのt-ブタノールと5mlのメタノールとの混液を使用した。この反応混合物につき $\epsilon_{calc}$ は7.1である。315モル/グラム原子/1時間の初期反応速度が観察され、初期選択率および3-異性体含有量は実施例9におけると同じであった。

実施例9および10から判るように、t-ブチルエステルでなくメチルエステルが優先的に生成する。したがって、たとえばt-ブタノールもしくはイソプロパノールのような高級アルコールの、たとえばエタノールもしくはメタノールのような低級アルコールと対比した想像しうる高い反応性は、本発明による実施例1～6で観察さ

れた高い反応速度につき満足しうる説明を与えないと結論される。

#### 【0017】実施例11

300mlの磁気攪拌されたステンレス鋼オートクレーブに、30mlのt-ブタノール(0.32モル)と40mlのジフェニルエーテルと0.5ミリモルの酢酸パラジウムと3ミリモルの1, 4-ジ(ジフェニルホスフィノ)ブタンと15ミリモルの2, 4, 6-トリメチル安息香酸とを充填した。さらに1.2mlの3, 4-エチルチジン(10ミリモル)を反応混合物に添加した。オートクレーブをフラッシュさせると共に減圧し、次いで20mlの1, 3-ブタジエンを添加し、一酸化炭素を30バールの初期一酸化炭素圧力まで導入した。オートクレーブを140℃まで加熱し、一酸化炭素の消費による圧力低下の割合を記録した。毎時パラジウム1グラム原子当り550モルの変換ブタジエンという初期反応速度が最初の反応時間にわたり観察された。1.5時間の全反応時間の後、オートクレーブを冷却し、その内容物を気液クロマトグラフィー(GLC)により分析した。

1, 3-ブタジエンが95%の選択率を以てt-ブチルペンテノエートまで変換されたことが判明し、そのうち92%は3-異性体により構成された。

【0018】少量のN-複素環式塩基の添加は本発明による方法の選択性に影響を与えないことが判る。事実、反応速度の僅かな改善しか観察されない。これら少量のN-複素環式塩基は触媒系の酸成分に対しほぼ等モルであるため、この本発明の実施例はカルボニル化法を非酸性条件下で行なうことを可能にする。

【0019】実施例12

実施例11を実質的に反復したが、ただし1.2mlの3,4-ルチジン(5ミリモル)の代りに2.5mlの2,6-ジ-*o*-ブチルピリジン(10ミリモル)を添加した。550ミリモル/グラム原子/1時間の初期反応速度が観察された。

【0020】実施例13

250mlの磁気攪拌されたステンレス鋼オートクレーブに、30mlの*o*-ブタノール(0.32モル)と40mlのジフェニルエーテルと0.5ミリモルの酢酸パラジウムと3ミリモルの1,4-ジ(ジフェニルホスフィノ)ブタンと15ミリモルの2,4,6-トリメチル

安息香酸とを充填した。さらに、0.6mlの3,4-ルチジン(5ミリモル)を反応混合物に添加した。オートクレーブをフラッシュさせると共に減圧し、次いで11モル%のブタンと47モル%のブテンと42モル%のブタジエンとからなる20mlのC<sub>4</sub>-混合物を添加し、一酸化炭素を30バールの初期一酸化炭素圧力まで導入した。オートクレーブを140℃まで5時間加熱し、次いでオートクレーブを冷却し、圧力を解除した。オートクレーブの気体流出物を分析して、全C<sub>4</sub>含有量に対し11モル%のブタジエンを含有することが判明した。その液体内容物をGLCにより分析した。カルボニル化生成物は97モルの*o*-ブチルペンテノエートよりなることが判明し、認めうるブテンカルボニル化生成物としてのペンテノエートは検出されなかった。

本発明の方法を用いブテンの存在下にブタジエンを選択的にカルボニル化しうることが判る。これは、C<sub>4</sub>混合物の供給原料がいわゆるBBB流としてクラッカー操作から容易に入手しうるため相当な利点である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ウイレム・ウエイブ・ジェイガー  
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3